MAGNETIC FLUID

Publication number: JP61244004 Publication date: 1986-10-30

Inventor: NISHIKAWA TAKEO

Applicant: NISHIKAWA TAKEO; WATANABE SUSUMU;

MORIMURA BROS INC

Classification:

- international: C10M103/04; C10M103/06; C10M125/04; C10M125/10;

H01F1/44; C10N10/02; C10N10/04; C10N10/06; C10N10/08; C10N10/10; C10N10/16; C10N40/14; C10M103/00; C10M125/00; H01F1/44; (IPC1-7):

C10M125/04; H01F1/28

- European: H01F1/44M

Application number: JP19850084629 19850422 Priority number(s): JP19850084629 19850422

Report a data error here

Abstract of JP61244004

PURPOSE:To obtain the magnetic fluid having a high magnetic sensitivity, a high thermal stability and electric conductivity by a method wherein fine powder having the easily wettable characteristics with the specific elements is used for manufacture of the title magnetic fluid, and a low melting point alloy composed of the group consisting of various elements and Ga is used as the dispersion medium for the above-mentioned fine powder. CONSTITUTION: When a magnetic fluid is going to be manufactured, first, a Ga low melting point alloy material is prepared, and using said alloy material as a dispersion medium, a magnetic material is dispersed in the dispersion medium. When a Ga low melting point alloy is going to be manufactured, each component of adding material is added to the Ga of liquid state simultaneously, or an alloy is made separately using each adding material in advance, it is added to Ga, and the Ga low melting point alloy is obtained by heating up and stirring the above-mentioned material. This material is used as a dispersion medium. In an electric decomposing method among various methods of decomposition, an electrolytic method is performed using Fe, Co, Ni or the alloy consisting of these materials as an anode and using a Ga low melting alloy material as a cathode. The Ga low melting point alloy material of cathode is collected at the bottom of an electrolytic cell, and the discharge-deposited Fe, Co, Ni and the like are formed into a film. The film is easily brought into the cathode.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

® 公開特許公報(A) 昭61-244004

@Int, Cl, 4

識別記号

庁内整理番号

❸公開 昭和61年(1986)10月30日

H 01 F 1/28 C 10 M 125/04

7354-5E 8217-4H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

公発明の名称 磁性流体

創特 間 昭60-84629

約出 顧 昭60(1985)4月22日

砂発明者 西川

武 夫

茅ケ崎市松が丘1-6-15

勿出 顧 人 西 川

武夫

油

茅ヶ崎市松が丘1-6-15 町田市玉川学園3-6-13

の出 願 人 渡 邊

The state of the s

⑩出 顋 人 森村商事株式会社

東京都港区虎ノ門1丁目3番1号

@代理人 并理士 小松 秀岳 外1名

明細翻

1.発明の名称

磁性液体

2、特許請求の範囲

高磁気感応性を有し、Ga、Sn、1n、Za、Ca、Bi、Sb、As、Aiとぬれ 易い物性を有する質粉末が、上記各元素からなる群の1種又は2種以上とGaとからなる 低酸点合金である分散媒中に分散していることを特徴とする磁性数体。

3、発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、シールを始め逸動体の固定、ダンパー、ペアリング、非固定透離素子などの各種の応用分野に利用することができる概性 変体に関する。

従来の技術

従来、実用に点されている競性液体は、マグネタイトFesの、の機能子の表面をオレイン 観やリノール機のような顕状不能和顕語機で被 種し、これを放化水素や水等の媒体中に安定 分散させたコロイド溶液である。これら避性 液体は複動性と磁気吸引性を併せて有するた め、近年各種の分野に利用され、更に開発が 続けられている権めて有用な材料である。

発明が解決しようとする問題点

従来の競性技体には、以下に定載するよう な問題点がある。

これらの敬性強体は、いずれも有機化合物 や水が分散線として含有されているために、 分散線の熱分解や蒸発を伴う温度~圧力条件 下では使用できない欠点をもっている。

又これらの観性激体の観化の強さIは、次の式

1: 分散粒子の斑化の強さ

X:該粒子の容積含有率

で示されるが、マグネタイトでは 1 s 480emu /cm² であるので、強縦性元素のFe の 1720 emu /cm² 、Co の 1420emu / cm² に 枚べて

養しく低い、また容積含有率も粒子の直径が 機能化すると、安定に分散した機体を保持す るため精々12%が服界であり、したがってマ グネタイトを含む触性液体の 1 雑は 50emu/ c*? 程度と推定される。

この磁性機体を15KOeの磁線の磁石に吸 引する力は1、H - 50×15×103 - 0.75× 10° dyne/cm² となり、さほど高い値ではな い。更に高い磁気機能性が望まれている。

そこで液体金属として水磁やNaKを分数 嫌として強磁性体金属Fe、Co、Ni など の職粉末を分散させる磁性液体が研究されて いるが、水銀は蒸気圧が高くかつその蒸気は 我着であり、N8K合金は反応性が高くいず れち使用溢度、雰囲気及び使用方法に大きな 制限を受けざるをえない。また、導躍性を兼 お職業を敬姓機体は知られていない。

本発明は、従来の観性液体に存在する問題 点を解決することによって、高い観気感応性 を育し、熱変定性が高く、かつ準難性を兼ね

聚器堡

単原子分子体と変定すると、

109 p - 16280 / T - 1.27 100 T + 14,123

B : ** * H 3

T : 'K

これを具体的数数で付まと比較してみると、 第1表に示すとおりである。

第3数

S S T	蒸気圧 mmilig						
	G a	Hg					
50	10 ~39	1,3×10°					
100	1 0 -33	0.27					
258	3.5×10 ⁻²⁷						
357	, -	760 (1気圧)					
500	10-2	(8% (E)					
1000	2.5×10 ⁻³						
1500	1.0						

興えば、 500℃を工業的利用における温度 の股界とみると、G8自体の激気圧は無視で きる程低い値であり、微加度分元素であると と、下記の表のとおりである。

構えた観性液体を提供することを目的とする 80TBB.

問題成を解決するための手段

本発明は、観性材料の機能末を分散媒中に 分散させて成る磁性液体において、蒸散粉末 の材料に、蒸艇気勢応性を存し、Ga、Sa、 In . Zn . Cd . Bi . Sb . Ac . Ai の各元素とめれ易い物性を有する敷粉末を用 い、競分散媒に、上記各元素からなる群の 1 種又は 2種以上とGa とからなる鉄融点合金 を用いることによって、前途の問題点を解決 したものである。

以下、本発明の凝性能体を構成する分散線 の低融点合金、离磁泵感応性材料及び融性液 体の製造方法等について述べる。

A. 低融点合金

本発明における監難点合金の主成分である GIは下記の性質を有する低酸点金銭である。

農点

29.87

激点

2071℃ (推定)

CSO, Sr. In, Zn. Od. Bi. Sb、As、Alの蒸気圧も胸様に低いので、 Go台電としてもその機器圧は無視できる機 小値とみてよい。

數度

Gaの粘度は第2数に示すとかりである。

第2表

超度で	te.	M M T	乾度*
52.9	0.019	482	0.009
97,4	0.016	500	0.008
149	0.014	600	0.007
200	0.013	800	0.006
301	0.01		

* poise (dyne cm/cm/)

水の紫嶺の粘度は約 0.01poiseであり。 G3金額は水に近い液体である。又類気圧と 問じく合金もこれに近似とみてよい。

熟伝導度

Gaの熱伝導度を他の物質と比較して示す

38 3 36

物質	然在事夜(J/c*·5·%)						
G a	3,36×10 ⁴ (30~100 °C)						
C v	3,85 (0%)						
Ηφ	0.9×10 ² (0°C)						
*	6,05×10³ (30°C)						
有類液体	1.5~ 2× 10 ⁻³						
变象	0,24×10 ⁻³						

Gaは良趣体のCuの 1/10であるが水器より良く、水、有機液体に比すれば50~200倍も良趣性である。又関係圧と同じく合金もこれに近似とみられる。

雪祭净霉性

G a の需気比低机を他の物質と比較して示すと下配素 4 表のとおりである。

第4表

物質	實際比較价(Cical)	物質	糖気比抵抗(Ωca)
Ga	40~50×10 ⁻⁶ (30~50°C)	Fø	9,8×10 ⁻⁸ (20°C)
Ga-Sa-ia	30~40×10-* (20°C)	数期	5~7 ×10-*
Ag	1,62×10-* (20°C)	1-10	95,8×10-6 (20°C)
Ç8	1,72×10 ⁻⁶ (20°C)		

これらの成分はいずれも常敬性又は反動性 体であり組織の影響は事実上受けない。合金 の融点はNo.19は特別に低いが8~11℃の概 出のものは多く存在する。

これらのG®系数触点合金の制成成分と概 初力が高く向れ易い、機能性のある微粒子は 該合金に凝集組大化することなく安定分散す る。F®、C®、Ni 及びそれら合金はいず れもその性質をもっている。

また G a 新版機合金の組成成分は C d を除きいずれも毒性がないので、表 5 の N o. 13 と 14を除き着性はないといえる。

以上の点を整合してみると、G a 系低機点 会会は最性条体の分散媒として最適材料の一 つということができる。ただ10℃以下の低温 では無粘する危険があるが、それ以上では相 当高温まで安定といえる。更に良然伝導性と 良難気伝導性を備えていることは大きな特色 である。

8、 高键系统路性材料

G3、及びその合金はやや電気抵抗は高い がH3より低く、充分準度材料として使用できる。水、有機物はG3に比較すると地段物 に近い。

会会の解放例

Ga 新低触点台曲の頼泉側を、それらの触点を併せて下配第5数に示す。

353

No.			£ 4	* R	57	(W1%)			数点
	(Ja	} a	Sa	Zα	Çd	8	Αø	Al	(0)
1	99,35							0,65	26,5
2	97						3		25
3	35			5					25
4	92		뵹						20
5	75.5	24.5							15,7
6	82		12	6					17
1	74	24					2		14,2
8	69.8	17,6	12,5						10.8
9	65	22	9	á					8,5
10	62.3	20.5	8.5	3,8			4,4	0,5	0±0,2
11	73,5	22	4,5						13
12	72,9	22	3,5	1,8					< 10
13	72	21	4	1	1,5	ŏ <u>,</u> 5			< 10
14	70	21	5,5	3	0.5				< 18
15	71,4	22	4	1.6				1	< 10

現在市場にある職性液体においては、マグ ネタイトFeiOAを数百人の概約にして被 体中に安定分散してある。マグネタイトは化 学的に安定であるので安定分散するためには、 この程度まで機能化しなければならない。

しかも、その上に安定剤として不飽和脂肪酸の薬剤を必要とする。この状態ではマグネタイトは単級医血径を燃えて小さくなり、 恐らく経常磁性の性質に近づき磁気的軟質度の 薄い磁性材料になっているものとみられる。 この結果外の磁管に対する吸引性が要望する ほど高い値を得ることができない。

これに対して本発明においてはこのような 制限は全く受けないのが特徴である。すなわ ち、Ga 低触点色金と規称力が高く、ぬれ易 い磁気感筋性の材料であれば磁気的に軟質又 は硬質の別は関はない。またその分散粒子径 の大小は普通液体として支降なく作動し、破 切中にあっても分散粒子が分散媒から分散す るような不安定さが起らない状態にあること を凝定する粒子径であればよい。このような 選択の条件でできるだけ高い観気感応性の材 料を選べばよい。

(1). 軟質磁性材料

F∞H0 · I i · X 20 Eta.

(2)、硬質磁性材料

保持力をもった材料でその高度のものは永久観石である。保持力は磁気費方性に関係する。この材料の微粒子を含む単性液体では粒子の直径が小さくなるに伴って磁構が弱くなるが、磁性液体としての機能を観覚する動脈

雅秀異方性には主として形状異方性と結晶 雅奈異方性がある。アルニコ融石やESD磁 石は前者に、Ba又はSrフェライト、 P+Co及びBCosは後者に属する。

精晶磁気異方性材料が保持力もエネルギー 様も高い。中にも希生類一Co 動石が高く、 特にS*Cosが高い。現実にこの材料は市 場で

日日 nax 18~28×10° G・O s のものが入手できる。又G s 系版融点合金との報和力は大下よく調れ、かつ脆いので容易に適当な粒度に調整され安定分散された状態で、それ自身が磁場を保有する磁性液体を得るこができる。

C、 磁性液体の製造方法

本発明による動性液体を製造するには、まず G a 系数離点合金材を製造してこれを分散 嫌とし、磁性材料をこの分散媒中に分散させる。以下に G a 系数離点合金の製造方法と磁性材料の分散方法について説明する。

においてもなお或程度の観響を保持するよう な高級組力の運費材料を選ぶときは、特別の 性状を示す。外部観音に対する吸引力は数波 体の機場日1が加算され、

F∞(H0+H1)・!5・X (3) となり、材料の破壊の強さ、すなわち組筑異 方性が寄与することになる。

現在市場にある永久報石の大部分は単鉛区の機能子融石に属する。単鉛区になる脳界線 径Do は

ただして、御蟹エネルギー、Js:組化の 強さ、Kc:組製器方性定数

計算によればりのは、Fe では 0.01 µ、 Bs フェライトでは 1µ、R Co。では 4µ 〈R:発土類元素〉といわれている。財産区 粒子には避煙が存在せず、鍵化は回転のみに より進行する。微粒子に最気的異方性が存在 すると、これが高い保持力の原因になる。

(I) Ga系统融合金の製造

液状 (30℃以上) に保持したG a 中に各額 加物成分を同時に販加するか、又はあらかじ め別に各議加物で合金を製造しておき、それ をG a 中に豪加して加熱機棒すれば得られる。 これを分散機とする。

(2) 組性材の分散方法

磁性材料の数粉末をGa系収融点合金の分数媒中に混合し分散させる方法には、以下の各手限がある。

1) 雅张分解法

類様に下さ、Co、Ni又はそれらの合金材、あるいは白金体の表面にこれら金属、合金をメッキしたものを用い、整板にGa 系低融点合金材を用いて、上記器板材の成分(白金を除く)の資を含む酸性水溶液、一般には減酸温を含んだ磷酸水溶液を増解 液として溶解を行なう。数極のGa系低強 点合金材は溶解槽の底にたまる。

機模が出すに似た被体であるのでこれに

電解機の数に接して下から簡潔をかける と、機様に折出した生成膜又はそれを機择網 粉化した粒子は離漏に吸引されて機械の底 にたまり、機械表面には常に粒子の含量の 少い成分が乗るのでこの操作は、鍵性材粒 子の濃度が異なる磁性液体の分別手段とし て有用である。

2)機械粉碎法

0、凝性液体のレオロジー的性質

分散粒子は粉砕工程で、工業的には粒径
100~200 Å(10~20* μ)にまで敷粉砕されるが、5000Å(500*μ)になるとすでにコロイド粒子として挙動するといわれる。粒子の形状によっても違うが、分散粒子の濃度の樹大に伴ってニュートン液体的性質からチクソトロピー的液体に性質が変化する。すなわち、静止時には変動しないが、外力が加わると容易に複動する時状点をもつ液体になる。

これを関す定性的に示すと第2例に示したような性質になる。

v --- 🕱 🕸

0 …外力

この分数液を磁器に置くと第1個に示すような変化が見られる。すなわち、磁器の作用がないと第1例8のように容器 1の中の単なる分数液体 3であるが、銀石 2により磁温が作用すると分数質の数度が小さいときは第1 図5 のように組石 2に吸い寄せられた成分

分散集中で報性材料を機械的許する。物 件の課題に、生成粒子の表面には新生価が 現れるがGa 系合金と確ちに接触し合金化 しぬれるので、微化することがなく安定な 分散粒子となる。Ga 合金中で物砕するこ とが必要条件である。

粉砕法のうちで次の手段が特に推奨される。 それは、数ヤスリを使って、鍵性材料に降、 又はずレート状のものを選びGa系合金中で 環境粉砕する手段である。この期間化してい ない材料では摩擦面の近くに最石を放材料に 吸着させる。避石から生ずる観束は摩切に 集中し鱗材料とヤスリ際に吸引力が生じ、生 成中した粒子は摩擦や共獲りの機会が多い。 摩擦薬動中に再摩擦や共獲りの機会が多い。 酸とされてある材料では自身の樹力があるか ら他の樹石の博物不要である。この方法は複 めて有用なものである。

粉砕分数機、必要ならは、電解法の脱水機 の工程に準する。

突逸 掰 1

82Ga - 12Sa - 6Zn の合金(第5表 No.6)中で鉄を粉砕し、糠度 7%懸濁させた分数体は、18℃で費変にチクソトロピー性を示し、 500℃に加熱後も変化のない報性な体であった。

この分散媒が電気伝導性であることは他の 磁性液体にない特徴である。

定稳例 2

各供試材として、分散療に第5表のNo.8 のG3 一」の一5の合金を用い、磁気感応性 材微粉末の原材にそれぞれ異なるものを用い て、それら微粉末をそれぞれ分散媒内に混合 し、分散させて磁性変体を製造した。微粉末 の原材と分散方法は第7表に示すとおりであった。各供試材について磁気吸引力Fを以下 に起載する測定方法によって求めた。それら データは商表に示すとおりであった。

第7赛

HM44	SARIE EN			研 类吸引力 F			
No.	性材料	分散方法	性状	* 8	鉄との比	绷 考	
	8844			(8.)	(%)		
1	F# 50+	寒解	秋グリース	20	4.7	Fe : 10,8w1%	
						(9,1vol %)	
2	Fe SOA	36%	秋グリース	22	5.1	Fe : 12 (10,2)	
3	普洛爾	際標	数グリース	37	8.8	Fe : 8.7 (7.3)	
4	器透網	摩擦	女グリース	44	10,2	Fe : 9,3 (7,8)	
5	器組化網	摩擦	秋グリース	46	19.7	Fe : 5.2 (4.3)	
6	弱斑化鋼	摩擦	数グリース	55	12,8	Fe (5,75 (4,8)	
7	St Co Mats	摩擦	軟グリース	80	18,6	務聯化資体銀石	
						となる	

ファクが設けられる。

銀石には、信感化学製のS★ - Co 製石R-18A (エネルギー機18×10* G + Oø)を用いた。

現石と供数材間の距離 Z は、容器の底形準 さによって、供数材の底面で40mm、上面で 6.0mmとなる。

ここで、標準数料として下きを用いると、各供数材と下きとについて、玄短のV、H、

みH/みZが胸一値であれば、供数材の吸引

力下は下きのそれたの比率でも示される。また下きの1値が知られているので、供数材の

1値も知ることができる。更に⑪、⑫、⑬、⑬、岱、

放牧子の含有率(X)の関係もわかる。実際
には標準数料にS15C材を用いた。S15Cの
吸引力が強すぎてスプリングばかりの競みが
やや不正確であるので、維石との距離をいる
いろ変えて下を測定し、それら値を距離の二級の逆数で整理してグラフ化し、定点の

職無吸引力トの数定方法

供試材(中20×2)を入れた非磁性容器 (BC 6材)を数プロック上に固定した磁石 (中24×10)に吸養させておき、容器に軽び 付けた木棒ひもを滑甲とスプリングはかりを 介して引張って、容器を破石から引き離すの に要した力をスプリングはかりの誘みで求め、 これから容器と供数材の自難を差し引いて吸 引力Fを放式によって類出して求める。

F - M 3 H / 3 Z + V I 3 H / 3 Z / 50 ただしM: 供数材の観察モーメント

1:観化の強さ

¥ 容 法

2:引張り方向の距離

容器は、供数材を置くサンプル型とサンプル型を内部に密度状態で収納する外側の受け型とから戻っている。サンプル型の内寸はや20×2 で供数材を密度状態で入れる。両方の型の底の厚さは共に2mm である。受阻の外側に容器隔で 3個、木輪ひもの取付けのための

4.0**でのF4309を確認した。

第7表のデータから考察すると、以下のこ とが知見された。

- 1) 分散方法や原材の変った場合吸引力は大 中に変ってくる。しかし第一製造条件では 含有粒子の濃度にほぼ比例する。
- 2) 軟質磁性材より硬質磁性材の方が磁気吸引力は高い。これは②式と③式に示したように磁性液体のもつ磁機が寄与するためと 思われる。
- 3) 特に強力な永久観行S * C o s を用いる と吸引力は著しく為まり、しかもその観性 微体自体でも弱い組石となり、ガラス容器 を通して軟片を吸引することが分かった。
- 4) 本発明の磁性液体はいずれも軟クリース 状になる。製造の前期には液状であるが、 この段階では磁器中で分散粒子と分散媒が 分離してしまう。分離しない状態まで粒子 類料を選摩にすると、軟クリース状に器質 く。軟グリース状であっても磁性液体とし

て多くの使用条件を満たすものと思われる。 発明の効果

本発明による触性液体は、分散媒の熱安定性が高く、またその海性が無いので、使用温度、雰囲気、使用方法に制限が無い。

また、観性機体に含まれる基础気感が性材の散粒子は、分散器の組成成分とぬれ易く、 製和力が大きいので、分散の安定性が高い。 製造粒子の材料は、軟質及び緩慢の微性材料 のいずれも利用できる。特にS*Cosのような強力な緩慢戦性材料を用いると、特別の 用途が考えられる。

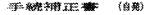
更に本発明による磁性液体は、準限材料と しても有用である。

4、製造の簡単な説明

第 7 図 3~0 は、この発明の強体の性質を 示す説明図を示す。

第2回は、チクソトロピー競技の性質を示すグラフ。

1…容器、 2…銀石。 3…親性療体、



昭和61年3月12日

特許庁長官 宇質道郎 殿

1,事件の表示

特職昭60-84629号

2. 発明の名称

磁性液体

3、補正をする者

事件との関係 特許出職人

氏名 西川武夫 (ほか2名)

4. 代 選 人

平 107 (電話586-8854)

住 所 東京都港区赤坂4丁目13番5号

赤坂オフィスハイツ

氏名 (7899) 弁理士 小 松 秀



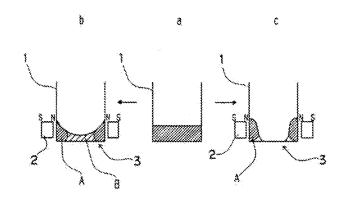
6、補正の対象

明期書中、発明の詳細な説明の機

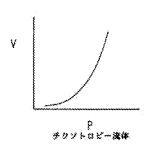
7、矯正の内容



* 1 8



* 2 ×



(1) 朝親曹第13頁第14行と第15行との際に下記文を挿入する。

「(3) 鉄酸化物

職化の強さの高い物質中、Fe、Ni、Coなどの金属単体又は合金数粉末はGa低融合金中に分散させた場合Ga原子の拡散により中間化合物又は合金化して高磁性が消失する恐れが、一般にある。常温下では拡散速度が小さいので、かかる現象は現れないが、やや高温になると現れてくる。この点を考慮して理論的に拡散による変質の恐れのない強磁性体のFe₃O*を採り上げた。

Fe 3 O 4 は 2 価と3 価の鉄塩溶液 (Fe 2 + とFe 3 +)の共沈反応で得た水 酸化物を脱液、洗浄乾燥して得られる無色粉 末である。その機器の粒子の表面状態により G a 合金への濡れ性が極端に違う。その理由 や原因はよく分らないが濡れ易い種類を使う と分散中にG a に粒子表面は完全に濡れてこ の合金と同じ白銀状の色調になる。 FeiO.は現行の磁性液体に使われて、 粒度を100 人程度に超微粉にすることにより 安定分散させ得ることが知られている。

本発明において濡れ易い下e:○↓をGa 低融合金に混合分散させると、その濡れ性が 寄与しているためか、粒子径が数百ないし数 千と荒くても分散系は安定で、余分のGa合 金を除いた状態ではグリース状で、且つさら さらしている。

FeiOiの単化の強さは480emu/cm2で Feの1700emu/cm2に比して小さいが、粒子径が100人を大きく越えた状態では半硬質 磁性体として動き、磁線中では、高い磁化の 強きを示す。」

(2)23 買第 1行と第 2行との機に下配文を挿入する。

「実施例3

Ga (100) - 1 n (25.2) - Sn (17.9)

の合金 100部

Fe: 0 +

1585

を石川式真空播激機により、常温、188 円以以下の減圧下で混合し、得られた流体は白銀色の軟グレース状である。磁化の強さは360em/cm²を示した。又、130~140 ℃に12時間放置しても、磁化の強さは不変であった。分散も良好、流動性も充分である。

実施例4

実施例3においてFeiOiの最を10部と した以外は同様にして流体を得たところ、疑 化の強さは250emU/cm²であり、その他は実 施例3と関様の結果を得た。」